

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-037777

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C07D213/74
G02F 1/1337

(21)Application number : 2000-221115

(22)Date of filing : 21.07.2000

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

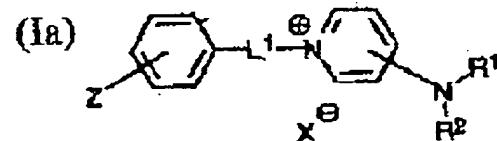
(72)Inventor : NISHIKAWA NAOYUKI
OGAWA MASATAKA
KAWADA KEN

(54) ALIPHATIC-SUBSTITUTED AMINOPYRIDINIUM DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aliphatic-substituted aminopyridinium derivative capable of controlling the orientation tilt angle of a liquid crystal compound.

SOLUTION: This new compound is an aliphatic-substituted aminopyridinium derivative prepared by binding a pyridinium ring substituted with an aliphatic-substituted amino group to a benzene ring and an aliphatic group- or a fluorine-substituted alkyl group with a bivalent connecting group and represented by the following formula (Ia) [wherein, L1 is the bivalent connecting group; R1 and R2 are each an aliphatic group or together form nitrogen-containing heterocyclic group; X is an anion; and Z is a substituent group].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】特開2002-377777 (P2002-377777A)

(43) 【公開日】平成14年2月6日 (2002.2.6)

(54) 【発明の名称】脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体

(51) 【国際特許分類第7版】

C07D213/74

G02F 1/1337 520

【F1】

C07D213/74

G02F 1/1337 520

【審査請求】未請求

【請求項の数】4

【出願形態】OL

【全頁数】12

(21) 【出願番号】特願2000-221115 (P2000-221115)

(22) 【出願日】平成12年7月21日 (2000.7.21)

(71) 【出願人】

【識別番号】000005201

【氏名又は名称】富士写真フィルム株式会社

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 【発明者】

【氏名】西川 尚之

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼210番地 富

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2002-377777 (P2002-377777A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 14 year February 6 day (2002.2.6)

(54) [Title of Invention] ALIPHATIC SUBSTITUTED AMINO PYRIDINIUM DERIVATIVE

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C07D213/74

G02F 1/1337 520

[F1]

C07D213/74

G02F 1/1337 520

【Request for Examination】Examination not requested

【Number of Claims】4

【Form of Application】OL

【Number of Pages in Document】12

(21) [Application Number] Japan Patent Application 2000-221115 (P2000-221115)

(22) [Application Date] 2000 July 21 day (2000.7.21)

(71) [Applicant]

【Applicant Code】000005201

【Name】FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

【Address】Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma 210

(72) [Inventor]

【Name】Nishikawa Naoyuki

【Address】Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City

士写真フィルム株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 小川 雅隆

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フィルム株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 河田 恵

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フィルム株式会社内

(74) 【代理人】

【識別番号】 100074675

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳川 泰男

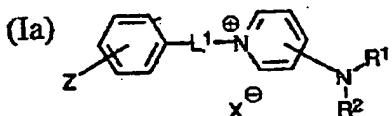
【テーマコード（参考）】 2H0904C055

【F ターム（参考）】 2H090 HB07Y MA10 MA11 4C055 AA
03 AA04 AA10 AA13 BA01 CA01 DA52 DB02

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 液晶化合物の配向傾斜角を制御できる脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体の提供。

【解決手段】 脂肪族置換アミノ基で置換されたピリジニウム環とベンゼン環、脂肪族基またはフッ素置換アルキル基とを二価の連結基で結合させた新規化合物である、下記式 (Ia) で代表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘電体：



[式中、L1は、二価の連結基であり、R1およびR2は、脂肪族基であるか、あるいは、含窒素複素環を形成し；Xは、アニオンであり；そして、Zは置換基である。]

Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)

(72) [Inventor]

[Name] Ogawa elegance Takashi

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City
Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)

(72) [Inventor]

[Name] Kawada law

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City
Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100074675

[Patent Attorney]

[Name] YANAGAWA YASUO

[Theme Code (Reference)] 2H0904C055

[F Term (Reference)] 2H090 HB07Y MA10 MA11 4C055 AA
03 AA04 AA10 AA13 BA01 CA01 DA52 DB02

(57) [Abstract] (There is an amendment.)

[Problem] Offer of aliphatic substituted amino pyridinium derivative which can control orientation tilt angle of the liquid crystal compound.

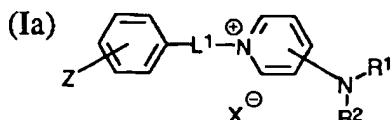
[Means of Solution] It is a novel compound which connects with pyridinium ring and benzene ring, aliphatic group or fluorine-substituted alkyl group which are substituted with aliphatic substituted amino group with connecting group of the divalent, it is represented with below-mentioned type (Ia) the aliphatic substituted amino pyridinium dielectric:

[In Formula, L1 is connecting group of divalent, R1 and R2 is the aliphatic group, or or, nitrogen-containing heterocycle is formed and; X is anion and; and, Z is substituent.]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (Ia) で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体：

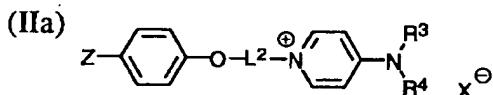
【化 1】



[式中、L¹は、炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であり；R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R¹とR²とが結合して含窒素複素環を形成し；Xは、アニオンであり；そして、Zは、カルボキシル、フェニル、シアノ置換フェニル、ハロゲン置換フェニル、ニトロ置換フェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至11のアルコキシカルボニル基、炭素原子数が7乃至13のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数が4乃至13のアルコキシカルボニルビニル基または炭素原子数が9乃至15のアリールオキシカルボニルビニル基である]。]

【請求項 2】 下記式 (IIa) で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体：

【化 2】



[式中、L²は、炭素原子数が1乃至20のアルキレン基であるか、あるいは、アルキレン基と-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR-、アルケニレン基、アルキニレン基またはアリーレン基との組み合わせからなる炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であり；R³およびR⁴は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R³とR⁴とが結合して含窒素複素環を形成し；Xは、アニオンであり；そして、Zは、カルボキシル、フェニル、p-シアノ置換フェニル、p-ハロゲン置換フェニル、p-ニトロ置換フェニル、p位が炭素原子数が1乃至10のアルキル基で置換されたフェニル、p位が炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至11のアルコキシカルボニル基、炭素原子数が7乃至13のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数が4乃至13のアルコキシカルボニルビニル基または炭素原子数が9乃至15のアリールオキシカルボニルビニル基である]。]

[Claim(s)]

[Claim 1] It is displayed with below-mentioned type (Ia) aliphatic substituted amino pyridinium derivative :

[Chemical Formula 1]

[In Formula, as for L1, number of carbon atoms being connecting group of divalent of 1 to 20, to be; R1 and R2, in respective independence, number of carbon atoms is aliphatic group of the 1 to 8, or or, connects with R1 and R2 and nitrogen-containing heterocycle is formed; As for X, being a anion, to be; And, As for Z, phenyl and number of carbon atoms where phenyl and number of carbon atoms where carboxyl, the phenyl, cyano substituted phenyl, halogen substituted phenyl, nitro substituted phenyl and number of carbon atoms are substituted with alkyl group of 1 to 10 are substituted with alkoxy group of 1 to 10 alkyl group of 1 to 10, number of carbon atoms alkoxy group of 1 to 10, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl group of 2 to 11, number of carbon atoms aryloxy carbonyl group of 7 to 13, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl vinyl group or number of carbon atoms of 4 to 13 being aryloxy carbonyl vinyl group of the 9 to 15, it is].

[Claim 2] It is displayed with below-mentioned type (IIa) aliphatic substituted amino pyridinium derivative :

[Chemical Formula 2]

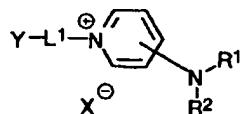
[In Formula, as for L2, number of carbon atoms being alkylene group of the 1 to 20, or or, alkylene group and -O-, -S-, -CO-, the -SO₂-, -NR-, alkynylene group, number of carbon atoms where consist alkynylene group or thearylene group of combination being connecting group of divalent of 1 to 20, as for R, hydrogen atom or number of carbon atoms being alkyl group of 1 to 6, to be; R3 and R4, in respective independence, number of carbon atoms is aliphatic group of the 1 to 8, or or, connects with R3 and R4 and nitrogen-containing heterocycle is formed; As for X, being a anion, to be; And, As for Z, carboxyl, phenyl, p-cyano substituted phenyl, p-halogen substituted phenyl, p-nitro substituted phenyl and p-position phenyl and the p position where number of carbon atoms is substituted with alkyl group of 1 to 10 the phenyl and

素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至11のアルコキシカルボニル基、炭素原子数が7乃至13のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数が4乃至13のアルコキシカルボニルビニル基または炭素原子数が9乃至15のアリールオキシカルボニルビニル基である】。

【請求項3】 下記式(Ib)で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体：

【化3】

(Ib)

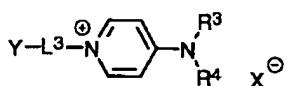


【式中、L¹は、炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であり；R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R¹とR²とが結合して含窒素複素環を形成し；Xは、アニオンであり；そして、Yは、炭素原子数が4乃至20のフッ素置換アルキル基、3箇所以上で分歧している炭素原子数が6乃至30のアルキル基またはステロイド構造を含む脂肪族基である】。

【請求項4】 下記式(IIb)で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体：

【化4】

(IIb)



【式中、L³は、炭素原子数が1乃至20のアルキレン基であるか、あるいは、アルキレン基と-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR-、アルケニレン基、アルケニレン基またはアリーレン基との組み合わせからなる炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であり；R³およびR⁴は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R³とR⁴とが結合して含窒素複素環を形成し；Xは、アニオンであり；そして、Yは、炭素原子数が4乃至20のフッ素置換アルキル基、3箇所以上で分歧している炭素原子数が6乃至30のアルキル基またはステロイド構造を含む脂肪族基である】。

number of carbon atoms where number of carbon atoms is substituted with alkoxy group of 1 to 10 alkyl group of 1 to 10, number of carbon atoms alkoxy group of 1 to 10, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl group of 2 to 11, number of carbon atoms aryloxy carbonyl group of 7 to 13, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl vinyl group or number of carbon atoms of 4 to 13 being aryloxy carbonyl vinyl group of the 9 to 15, it is].

[Claim 3] It is displayed with below-mentioned Formula (Ib) aliphatic substituted amino pyridinium derivative :

[Chemical Formula 3]

[In Formula, as for L1, number of carbon atoms being connecting group of divalent of 1 to 20, to be; R1 and R2, in respective independence, number of carbon atoms is aliphatic group of the 1 to 8, or or, connects with R1 and R2 and it forms nitrogen-containing heterocycle and; the X is anion and; and, Y, number of carbon atoms being a aliphatic group to which fluorine-substituted alkyl group of 4 to 20 and number of carbon atoms which has diverged with respect to 3 reason include alkyl group or steroid structure of 6 to 30, it is].

[Claim 4] It is displayed with below-mentioned Formula (IIb) aliphatic substituted amino pyridinium derivative :

[Chemical Formula 4]

[In Formula, as for L3, number of carbon atoms being alkylen e group of the 1 to 20, or or, alkylene group and -O-, -S-, -CO-, the -SO₂-, -NR-, alkenylene group, number of carbon atoms where consist alkynylene group or thearylene group of combination being connecting group of divalent of 1 to 20, as for R, hydrogen atom or number of carbon atoms being alkyl group of 1 to 6, to be; R3 and R4, in respective independence, number of carbon atoms is aliphatic group of the 1 to 8, or or, connects with R3 and R4 and it forms nitrogen-containing heterocycle and; the X is anion and; and, Y, number of carbon atoms being a aliphatic group to which fluorine-substituted alkyl group of 4 to 20 and number of carbon atoms which has diverged with respect to 3 reason include alkyl group or steroid structure of 6 to 30, it is].

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体に関する。特に本発明は、液晶化合物の配向傾斜角を制御できる脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶化合物は液晶層を形成すると、条件によって液体のような流動性と結晶のような規則的な分子配列とを示す。液晶化合物には、液晶表示装置を含む様々な用途（液晶デバイス）がある。いずれの用途においても、液晶化合物の分子配列（配向）制御が重要である。液晶の配向には、ホメオトロピック配向、ホモジニアス配向、ティルト配向、ハイブリッド配向、ツイスト配向、プレーナ配向、フォーカルコニック配向の7種類が知られている（液晶の基礎と応用、工業調査会出版（1991年）、記載）。

【0003】液晶の配向は、一般に液晶の種類と配向処理とによって決定される。従来の配向処理（液晶の基礎と応用、工業調査会出版（1991年）記載）は、基板表面に対して実施する。配向処理には、様々な方法が提案されており、例えば、垂直、あるいは平行配向させる方法として、Appl. Phys. Lett.誌、第27巻、268頁（1975年）、Appl. Phys. Lett.誌、第29巻、67頁（1976年）、Appl. Phys. Lett.誌、第22巻、111頁（1973年）等にはカルボン酸クロム錯体や有機シラン等の配向剤を基板面に化学吸着させる方法、応用物理誌、第43巻、18頁（1974年）、Phys. Rev. Lett.誌、第25巻、67頁（1976年）等には配向剤を基板面に物理吸着させる方法、Appl. Phys. Lett.誌、第24巻、297頁（1974年）等には低分子量物質をプラズマ放電で基板面に重合付着させる方法、J. Appl. Phys.誌、第47、1270頁（1976年）等には高分子量物質を高電界の作用で基板面に重合付着させる方法が開示されている。次に、傾斜平行配向させる方法として Appl. Phys. Lett.誌、第25巻、479頁（1974年）等には基板面に斜めの角度から酸化珪素等の酸化物を蒸着させる斜め蒸着法が、傾斜垂直配向させる方法として前記の斜め蒸着法と垂直配向剤を併用する方法が開示されている。傾斜垂直配向させる方法としては、他に基板面を回転させながら斜めの角度か

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards aliphatic substituted amino pyridinium derivative. Especially this invention regards aliphatic substituted amino pyridinium derivative which can control the orientation tilt angle of liquid crystal compound.

[0002]

[Prior Art] Liquid crystal compound when liquid crystal layer is formed, shows with fluidity like the liquid with condition and regular molecular alignment like crystal. There is various application (liquid crystal device) which include liquid crystal display equipment in liquid crystal compound. Regarding whichever application, molecular alignment (Orientation) control of liquid crystal compound is important. 7 types of homeotropic orientation, homogenous orientation, tilt orientation, hybrid orientation, twist orientation, planar orientation and four cull C nick orientation is known in orientation of liquid crystal, (foundation and application and Kogyo Chosakai Publishing (1991) statement of liquid crystal).

[0003] Orientation of liquid crystal generally is decided by with types and the orientation treatment of liquid crystal. It executes conventional orientation treatment (fundamentals and application and Kogyo Chosakai Publishing (1991) statement of liquid crystal), vis-a-vis substrate surface. Method various method being proposed by orientation treatment, for example verticality or as method which parallel orientation is done, the Applied Physics Letters magazine, Vol. 27, 268 page (1975) and Applied Physics Letters magazine, the Vol. 29, 67 page (1976) and Applied Physics Letters magazine, in Vol. 22 and 111 page (1973) etc carboxylic acid chromium complex and organosilane or other alignment agent in substrate surface chemical adsorption doing. Oyobutsuri (Applied Physics) magazine, Volume 43, 18 page (1974) and Phys. rev. Lett. magazine, the method physical adsorption of doing alignment agent to Vol. 25 and 67 page (1976) etc in the substrate surface. Applied Physics Letters magazine, in Vol. 24 and 297 page (1974) etc low molecular weight substance the method where with plasma discharge you polymerize deposit in substrate surface. method which in action of high electric field you polymerize deposits in the substrate surface has been disclosed high molecular weight substance in Journal of Applied Physics (0021-8979, JAPIAU) magazine and 4th 7, 1270 page (1976) etc. Applied Physics Letters magazine, inclination

ら酸化珪素等の酸化物を蒸着させる斜め蒸着法が第6回液晶討論会要旨集、96頁（1980年）に開示されている。

【0004】以上のように様々な配向技術が提案され、液晶性化合物を傾斜配向させる技術も開示されている。しかしながら、傾斜角の制御という観点からはいずれも十分ではなく、容易に液晶性化合物の配列傾斜角を制御できる傾斜角制御剤の開発が望まれていた。

【0005】本発明の化合物と構造的に関連する化合物としては、WO9840375号、WO9733882号、米国特許4978659号には、側鎖末端にジメチルアミノピリジウム基を有する1-アザビシクロ[3.2.0]ヘプタン誘導体が医薬用途として開示されている。しかしながら、これらの刊行物には本発明の化合物は何ら具体的に開示も示唆されていない。

【0006】

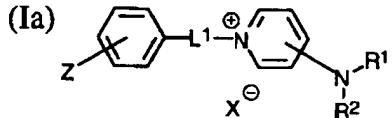
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、容易に液晶性化合物の配列傾斜角を制御できる化合物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式（Ia）で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体を提供する。

【0008】

【化5】



【0009】[式中、L¹は、炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であり；R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R¹とR²とが結合して含窒素複素環を形成し；

vapor deposition method which in substrate surface vapor deposition does the silicon oxide or other oxide to Vol. 25 and 479 page (1974) etc from angle of inclination, the aforementioned inclination vapor deposition method and method which jointly uses perpendicularly orienting agent is disclosed as method which inclined perpendicular orientation is done next, as the method which inclined parallel orientation is done. inclination vapor deposition method which in other things while turning, silicon oxide or other oxide vapor deposition does substrate surface from angle of inclination as method which the inclined perpendicular orientation is done, is disclosed in 6th liquid crystal forum abstracts and 96 page (1980).

[0004] Like above various orientation technology are proposed, inclined orientation is done also technology which has been disclosed liquid crystal compound. But, none was a fully from viewpoint, control of tilt angle, development of tilt angle regulator which can control arrangement tilt angle of the liquid crystal compound easily was desired.

[0005] 1-azabicyclo (3.2.0) heptane derivative which possesses dimethylamino pyridinium basis in side chain end it is disclosed in WO 9840375 number, WO 9733882 number and U.S. Patent 4978659 number as compound of this invention and compound which it is related to the structural, as pharmaceutical application. But, as for compound of this invention what either disclosure is not suggested to these publication concretely.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] Problem of this invention is to offer compound which can control the arrangement tilt angle of liquid crystal compound easily.

[0007]

[Means to Solve the Problems] This invention offers aliphatic substituted amino pyridinium derivative which is displayed with below-mentioned type (Ia).

[0008]

[Chemical Formula 5]

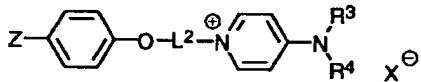
[0009] [In Formula, as for L¹, number of carbon atoms being connecting group of divalent of 1 to 20, to be; R¹ and R², in respective independence, number of carbon atoms is aliphatic group of the 1 to 8, or or, connects with R¹ and R² and

Xは、アニオンであり；そして、Zは、カルボキシル、フェニル、シアノ置換フェニル、ハロゲン置換フェニル、ニトロ置換フェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至11のアルコキシカルボニル基、炭素原子数が7乃至13のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数が4乃至13のアルコキシカルボニルビニル基または炭素原子数が9乃至15のアリールオキシカルボニルビニル基である]。また、本発明は、下記式(IIa)で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体も提供する。

【0010】

【化6】

(IIa)



【0011】 [式中、L²は、炭素原子数が1乃至20のアルキレン基であるか、あるいは、アルキレン基と-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR-、アルケニレン基、アルキニレン基またはアリーレン基との組み合わせからなる炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であって、R¹は、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であり；R³およびR⁴は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R³とR⁴とが結合して含窒素複素環を形成し；Xは、アニオンであり；そして、Zは、カルボキシル、フェニル、p-シアノ置換フェニル、p-ハロゲン置換フェニル、p-ニトロ置換フェニル、p位が炭素原子数が1乃至10のアルキル基で置換されたフェニル、p位が炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルコキシカルボニル基、炭素原子数が7乃至13のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数が4乃至13のアルコキシカルボニルビニル基または炭素原子数が9乃至15のアリールオキシカルボニルビニル基である]。さらに、本発明は、下記式(Ib)で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体も提供する。

【0012】

nitrogen-containing heterocycle is formed; As for X, being a anion, to be; And, As for Z, phenyl and number of carbon atoms where phenyl and number of carbon atoms where carboxyl, the phenyl, cyano substituted phenyl, halogen substituted phenyl, nitro substituted phenyl and number of carbon atoms are substituted with alkyl group of 1 to 10 are substituted with alkoxy group of 1 to 10 alkyl group of 1 to 10, number of carbon atoms alkoxy group of 1 to 10, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl group of 2 to 11, number of carbon atoms aryloxy carbonyl group of 7 to 13, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl vinyl group or number of carbon atoms of 4 to 13 being aryloxy carbonyl vinyl group of the 9 to 15, it is]. In addition, this invention offers also aliphatic substituted amino pyridinium derivative which is displayed with the below-mentioned type (IIa).

[0010]

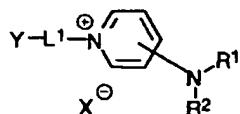
[Chemical Formula 6]

【0011】 [In Formula, as for L², number of carbon atoms being alkylene group of the 1 to 20, or or, alkylene group and -O-, -S-, -CO-, the -SO₂-, -NR-, alkenylene group, number of carbon atoms where consist alkynylene group or thearylene group of combination being connecting group of divalent of 1 to 20, as for R, hydrogen atom or number of carbon atoms being alkyl group of 1 to 6, to be; R³ and R⁴, in respective independence, number of carbon atoms is aliphatic group of the 1 to 8, or or, connects with R³ and R⁴ and nitrogen-containing heterocycle is formed; As for X, being a anion, to be; And, As for Z, carboxyl, phenyl, p - cyano substituted phenyl, p - halogen substituted phenyl, p - nitro substituted phenyl and p position phenyl and the p position where number of carbon atoms is substituted with alkyl group of 1 to 10 the phenyl and number of carbon atoms where number of carbon atoms is substituted with alkoxy group of 1 to 10 alkyl group of 1 to 10, number of carbon atoms alkoxy group of 1 to 10, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl group of 2 to 11, number of carbon atoms aryloxy carbonyl group of 7 to 13, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl vinyl group or number of carbon atoms of 4 to 13 being aryloxy carbonyl vinyl group of the 9 to 15, it is]. Furthermore, this invention offers also aliphatic substituted amino pyridinium derivative which is displayed with the below-mentioned Formula (Ib).

[0012]

【化7】

(Ib)



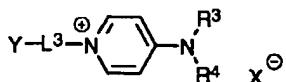
【0013】 [式中、L¹は、炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であり；R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R¹とR²とが結合して含窒素複素環を形成し；Xは、アニオンであり；そして、Yは、炭素原子数が4乃至20のフッ素置換アルキル基、3箇所以上で分歧している炭素原子数が6乃至30のアルキル基またはステロイド構造を含む脂肪族基である]。さらにまた、本発明は、下記式(IIB)で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体も提供する。

[Chemical Formula 7]

【0014】

【化8】

(IIB)



【0015】 [式中、L³は、炭素原子数が1乃至20のアルキレン基であるか、あるいは、アルキレン基と-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR-、アルケニレン基、アルキニレン基またはアリーレン基との組み合わせからなる炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であり；R³およびR⁴は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R³とR⁴とが結合して含窒素複素環を形成し；Xは、アニオンであり；そして、Yは、炭素原子数が4乃至20のフッ素置換アルキル基、3箇所以上で分歧している炭素原子数が6乃至30のアルキル基またはステロイド構造を含む脂肪族基である]。

[0014]

[Chemical Formula 8]

【0015】 [In Formula, as for L³, number of carbon atoms being alkylene group of the 1 to 20, or or, alkylene group and -O-, -S-, -CO-, the -SO₂-, -NR-, alkenylene group, number of carbon atoms where consist alkynylene group or thearylene group of combination being connecting group of divalent of 1 to 20; as for R, hydrogen atom or number of carbon atoms being alkyl group of 1 to 6, to be; R³ and R⁴, in respective independence, number of carbon atoms is aliphatic group of the 1 to 8, or or, connects with R³ and R⁴ and it forms nitrogen-containing heterocycle and; the X is anion and; and, Y, number of carbon atoms being a aliphatic group to which fluorine-substituted alkyl group of 4 to 20 and number of carbon atoms which has diverged with respect to 3 reason include alkyl group or steroid structure of 6 to 30, it is].

[0016]

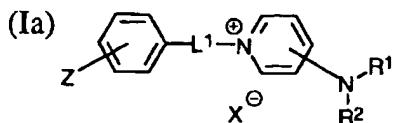
[Embodiment of Invention] This inventor below-mentioned for formula (Ia) or discovered aliphatic substituted amino pyridinium derivative which is displayed with (Ib) result of research, as compound which possesses the function which controls arrangement tilt angle of liquid crystal compound easily.

【0016】

【発明の実施の形態】本発明者は、研究の結果、液晶性化合物の配列傾斜角を容易に制御する機能を有する化合物として、下記式(Ia)または(Ib)で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体を見いだした。

【0017】

【化9】



【0018】式(Ia)において、L¹は、炭素原子数が1乃至20の二価の連結基である。L¹は、アルキレン基と-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR-、アルケニレン基、アルキニレン基またはアリーレン基との組み合わせからなる炭素原子数が1乃至20の二価の連結基であることが好ましい。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。L¹が組み合わせからなる二価の連結基の場合、組み合わせの最もベンゼン環側が-O-または-S-であることが好ましく、-O-であることが特に好ましい。

【0019】以下に、連結基の例を示す。左側がベンゼン環に結合し、右側がピリジニウム環に結合する。

L₁ : -O-アルキレン基-

L₂ : -O-アルキレン基-O-CO-アルキレン基-

L₃ : -O-CO-アルキレン基-

【0020】式(Ia)において、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R¹とR²とが結合して含窒素複素環を形成し。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基を含む。環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。R¹およびR²は、それぞれ独立に、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基または置換アルケニル基であることが好ましく、アルキル基または置換アルキル基であることがさらに好ましく、アルキル基であることが最も好ましい。R¹およびR²の炭素原子数は、1乃至7であることが好ましく、1乃至5であることがさらに好ましく、1乃至4であることが最も好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル基、シクロブチル基、シクロブロピルメチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルおよびn-ヘプチルが含まれる。R¹とR²とが結合して形成する含窒素複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。

[0017]

[Chemical Formula 9]

[0018] In type (Ia), as for L¹, number of carbon atoms is connecting group of divalent of 1 to 20. As for L¹, alkylene group and -O-, -S-, -CO-, the -SO₂-, -NR-, alkenylene group, it is desirable for number of carbon atoms where consists alkynylene group or arylene group of combination to be connecting group of the divalent of 1 to 20. As for R, hydrogen atom or number of carbon atoms is alkyl group of 1 to 6. When it is a connecting group of divalent where L¹ consists of combination, it is desirable most for benzene ring side of combination to be the -O- or -S-, especially it is desirable to be a -O-.

[0019] Below, example of connecting group is shown. left side connects to benzene ring, right side connects to pyridinium ring.

L1: -O-alkylene group -

L2: -O-alkylene group -O-CO-alkylene group -

L3: -O-CO-alkylene group -

[0020] In type (Ia), R¹ and R², in respective independence, number of carbon atoms is aliphatic group of 1 to 8, or or, connects with R¹ and R² and then nitrogen-containing heterocycle is formed. aliphatic group, includes alkyl group, substituted alkyl group, alkenyl group, substituted alkenyl group, the alkynyl group and substituted alkynyl group. chain aliphatic group is more desirable in comparison with cycloaliphatic group. As for R¹ and R², in respective independence, it is desirable to be a alkyl group, a substituted alkyl group, a alkenyl group or a substituted alkenyl group, furthermore it is desirable to be a alkyl group or a substituted alkyl group, it is most desirable to be a alkyl group. As for number of carbon atoms of R¹ and R², it is desirable to be a 1 to 7, furthermore it is desirable to be a 1 to 5, it is most desirable to be a 1 to 4. methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, cyclopropyl, n-butyl, the s-butyl, t-butyl group, cyclobutyl group, cyclopropyl methyl, n-pentyl, neopentyl, the n-hexyl, cyclohexyl and n-heptyl are included in example of the aliphatic group. Connecting with R¹ and R², as for nitrogen-containing heterocycle which is formed, it is desirable to be a 5-member ring or 6-member ring.

【0021】式 (Ia) において、Xは、アニオンである。アニオンの例には、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、p-トルエンスルホニウムイオンおよびベンゼンスルホニウムイオンが含まれる。

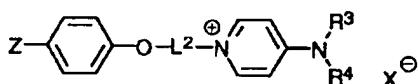
【0022】式 (Ia) において、Zは、カルボキシル、フェニル、シアノ置換フェニル、ハロゲン置換フェニル、ニトロ置換フェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至11のアルコキシカルボニル基、炭素原子数が7乃至13のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数が4乃至13のアルコキシカルボニルビニル基または炭素原子数が9乃至15のアリールオキシカルボニルビニル基である。カルボキシル、フェニル、シアノ置換フェニル、ハロゲン置換フェニル、ニトロ置換フェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基で置換されたフェニル、炭素原子数が2乃至11のアルコキシカルボニル基、炭素原子数が7乃至13のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数が4乃至13のアルコキシカルボニルビニル基または炭素原子数が9乃至15のアリールオキシカルボニルビニル基が好ましい。上記アリールオキシカルボニル基およびアリールオキシカルボニルビニル基のアリール部分は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、シアノ、ハロゲン原子、ニトロ、炭素原子数が1乃至7のアルキル基、炭素原子数が1乃至7のアルコキシ基および炭素原子数が6乃至12のアリール基が含まれる。

【0023】下記式 (IIa) で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体が特に好ましい。

【0024】

【化10】

(IIa)



【0025】式 (IIa) において、L²は、炭素原子数が1乃至20のアルキレン基であるか、あるいは、アルキレン基と-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR-、アルケニレン基、アルキニレン基またはアリーレン基との組み合わせからなる炭素原子数が1乃至20の二価の連結基である。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。式 (IIa) において

[0021] In type (Ia), X is anion. chlorine ion, bromine ion, iodide ion, p-toluenesulfonium ion and benzene sulfonium ion are included in example of anion.

[0022] In type (Ia) putting, As for Z, phenyl and number of carbon atoms where phenyl and number of carbon atoms where carboxyl, the phenyl, cyano substituted phenyl, halogen substituted phenyl, nitro substituted phenyl and number of carbon atoms are substituted with alkyl group of 1 to 10 are substituted with alkoxy group of 1 to 10 alkyl group of 1 to 10, number of carbon atoms alkoxy group of 1 to 10, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl group of 2 to 11, number of carbon atoms aryloxy carbonyl group of 7 to 13, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl vinyl group or number of carbon atoms of 4 to 13 is aryloxy carbonyl vinyl group of 9 to 15. phenyl and number of carbon atoms where phenyl and number of carbon atoms where carboxyl, the phenyl, cyano substituted phenyl, halogen substituted phenyl, nitro substituted phenyl and number of carbon atoms are substituted with alkyl group of 1 to 10 are substituted with alkoxy group of 1 to 10 alkoxy carbonyl group of 2 to 11, number of carbon atoms aryloxy carbonyl group of 7 to 13, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl vinyl group or number of carbon atoms of 4 to 13 aryloxy carbonyl vinyl group of 9 to 15 is desirable. As for above-mentioned aryloxy carbonyl group and aryl portion of aryloxy carbonyl vinyl group, optionally substituted. cyano, halogen atom, nitro and number of carbon atoms alkyl group of 1 to 7, the number of carbon atoms alkoxy group and number of carbon atoms of 1 to 7 aryl group of 6 to 12 are included in example of substituent.

[0023] Aliphatic substituted amino pyridinium derivative which is displayed with below-mentioned type (IIa) especially is desirable.

[0024]

[Chemical Formula 10]

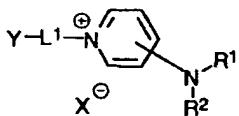
[0025] In type (IIa), as for L², number of carbon atoms is alkylene group of 1 to 20, or, alkylene group and -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, the -NR-, alkenylene group, number of carbon atoms where consist alkynylene group or arylene group of the combination is connecting group of divalent of 1 to 20. As for R, hydrogen atom or number of carbon atoms is alkyl group of 1 to 6. In type (IIa), R³ and R⁴, in respective

、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R³とR⁴とが結合して含窒素複素環を形成する。式(IIa)において、Xは、アニオンである。式(IIa)において、Zは、カルボキシル、フェニル、p-シアノ置換フェニル、p-ハロゲン置換フェニル、p-ニトロ置換フェニル、p位が炭素原子数が1乃至10のアルキル基で置換されたフェニル、p位が炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基で置換されたフェニル、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至11のアルコキシカルボニル基、炭素原子数が7乃至13のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数が4乃至13のアルコキシカルボニルビニル基または炭素原子数が9乃至15のアリールオキシカルボニルビニル基である。

【0026】

【化11】

(Ib)



【0027】式(Ib)において、L¹は、炭素原子数が1乃至20の二価の連結基である。連結基の定義および例は、式(Ia)のL¹と同様である。式(Ib)において、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R¹とR²とが結合して含窒素複素環を形成する。脂肪族基および含窒素複素環の定義および例は、式(Ia)のR¹およびR²と同様である。式(Ib)において、Xは、アニオンである。アニオンの定義および例は、式(Ia)のXと同様である。

【0028】式(Ib)において、Yは、炭素原子数が4乃至20のフッ素置換アルキル基、3箇所以上で分岐している炭素原子数が6乃至30のアルキル基またはステロイド構造を含む脂肪族基である。フッ素置換アルキル基の炭素原子数は、4乃至10であることが好ましい。アルキル基の水素原子がフッ素原子に置換されている割合は、50乃至100モル%であることが好ましく、80乃至100モル%であることがさらに好ましい。3箇所以上で分岐しているアルキル基の例には、テトラメチルヘキサデシル(例、3, 7, 11, 15-テトラメチルヘキサデシル)およびトリメチルドデシル(例、3, 7, 11-トリメチルドデシル)が含まれる。ステロイド構造とは、シクロペンタノヒドロフェナントレン環構造またはその環の結合の一部が二重結合となっている環構造を意味する。環状構造として、ステロイド構造

independence, number of carbon atoms is aliphatic group of 1 to 8, or or, connects with R3 and R4 and then nitrogen-containing heterocycle is formed. In type (IIa), X is anion. In type (IIa) putting, As for Z, carboxyl, phenyl, p-cyano substituted phenyl, p-halogen substituted phenyl, p-nitro substituted phenyl and p position phenyl and p position where number of carbon atoms is substituted with alkyl group of 1 to 10 phenyl and number of carbon atoms where number of carbon atoms is substituted with alkoxy group of the 1 to 10 alkyl group of 1 to 10, number of carbon atoms alkoxy group of 1 to 10, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl group of 2 to 11, number of carbon atoms aryloxy carbonyl group of 7 to 13, the number of carbon atoms alkoxy carbonyl vinyl group or number of carbon atoms of 4 to 13 is aryloxy carbonyl vinyl group of 9 to 15.

[0026]

[Chemical Formula 11]

【0027】In Formula (Ib), as for L¹, number of carbon atoms is connecting group of divalent of the 1 to 20. Definition and example of connecting group are similar to L¹ of the type (Ia). In Formula (Ib), R¹ and R², in respective independence, number of carbon atoms is the aliphatic group of 1 to 8, or or, connects with R¹ and R² and nitrogen-containing heterocycle is formed. Definition and example of aliphatic group and nitrogen-containing heterocycle are similar to the R¹ and R² of type (Ia). In Formula (Ib), X is anion. Definition and example of anion are similar to X of the type (Ia).

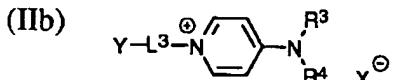
【0028】In Formula (Ib), Y number of carbon atoms is aliphatic group to which fluorine-substituted alkyl group of the 4 to 20 and number of carbon atoms which has diverged with respect to 3 reason include alkyl group or steroid structure of 6 to 30. As for number of carbon atoms of fluorine-substituted alkyl group, it is desirable to be a 4 to 10. As for ratio where hydrogen atom of alkyl group is substituted to the fluorine atom, it is desirable to be a 50 to 100 mole%, furthermore it is desirable to be a 80 to 100 mole%. tetramethyl hexadecyl (Example and 3,7,11,15-tetramethyl hexadecyl) and trimethyl dodecyl (Example and 3,7,11-trimethyl dodecyl) is included in example of alkyl group which has diverged with respect to 3 reason. steroid structure, ring structure where cyclopenta no hydro phenanthrene ring structure or portion of connection of ring becomes double bond is meant. As ring structure, derivative

の誘導体（例、スチグマステリル、 β -シトステリル、デヒドロキシコレステル）が含まれていてもよい。

【0029】下記式（IIb）で表される脂肪族置換アミノピリジニウム誘導体が特に好ましい。

【0030】

【化12】

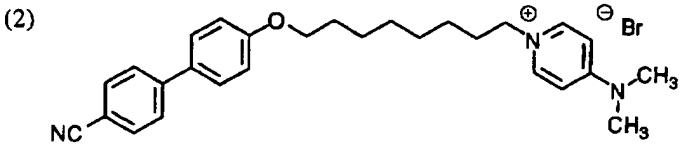
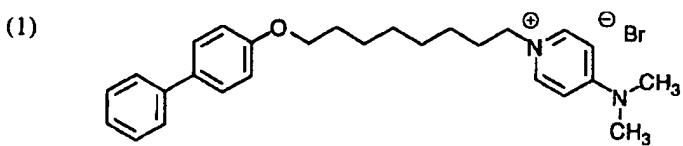


【0031】式（IIb）において、 L^3 は、炭素原子数が1乃至20のアルキレン基であるか、あるいは、アルキレン基と $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、アルケニレン基、アルキニレン基またはアリーレン基との組み合わせからなる炭素原子数が1乃至20の二価の連結基である。 R は、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。式（IIb）において、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、 R^3 と R^4 とが結合して含窒素複素環を形成する。式（IIb）において、 X は、アニオンである。式（IIb）において、 Y は、炭素原子数が4乃至20のフッ素置換アルキル基、3箇所以上で分岐している炭素原子数が6乃至30のアルキル基またはステロイド構造を含む脂肪族基である。

【0032】以下に、式（Ia）または（Ib）で表される化合物の具体例を示す。

【0033】

【化13】



【0034】

(Example and Δ jp8 グ mass $\bar{\tau}$ jp9 jp11, -ti jp7ステ jp9 jp11, dehydroxyコレ ester) of steroid structure may be included.

[0029] Aliphatic substituted amino pyridinium derivative which is displayed with below-mentioned Formula (IIb) especially is desirable.

[0030]

[Chemical Formula 12]

[0031] In Formula (IIb), as for L^3 , number of carbon atoms is alkylene group of 1 to 20, or or, alkylene group and $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$, the $-NR-$, alkenylene group, number of carbon atoms where consist alkynylene group or arylene group of the combination is connecting group of divalent of 1 to 20. As for R , hydrogen atom or number of carbon atoms is alkyl group of 1 to 6. In Formula (IIb), R^3 and R^4 , in respective independence, number of carbon atoms is the aliphatic group of 1 to 8, or or, connects with R^3 and R^4 and nitrogen-containing heterocycle is formed. In Formula (IIb), X is anion. In Formula (IIb), Y number of carbon atoms is aliphatic group to which fluorine-substituted alkyl group of the 4 to 20 and number of carbon atoms which has diverged with respect to 3 reason include alkyl group or steroid structure of 6 to 30.

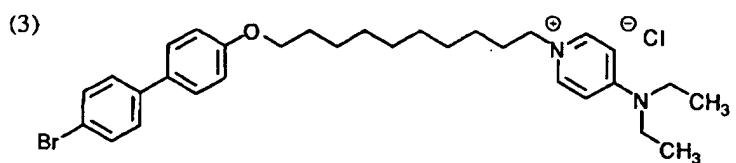
[0032] Below, formula (Ia) or embodiment of compound which is displayed with the (Ib) is shown.

[0033]

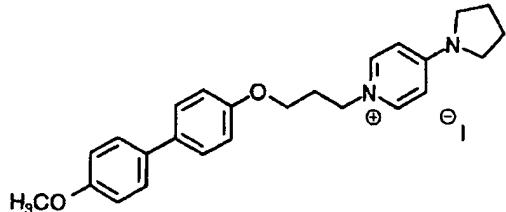
[Chemical Formula 13]

【化14】

[Chemical Formula 14]



【化14】

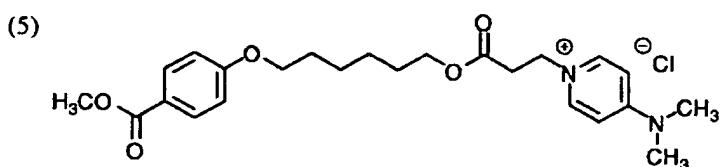


【0035】

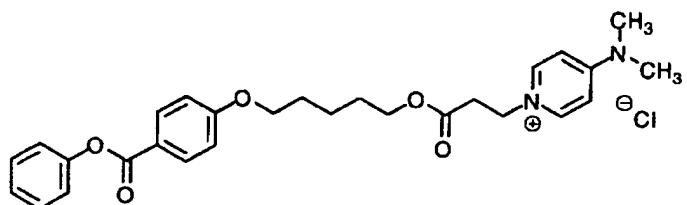
[0035]

【化15】

[Chemical Formula 15]



【化15】



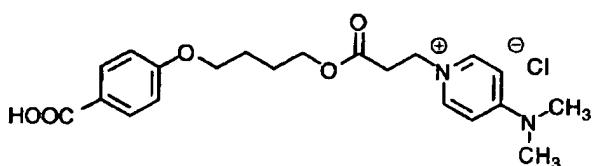
【0036】

[0036]

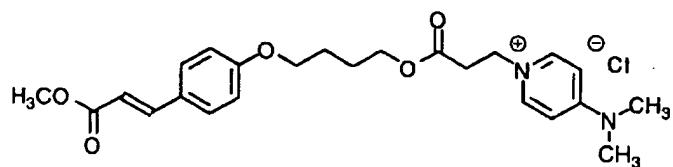
【化16】

[Chemical Formula 16]

【化16】



【化16】



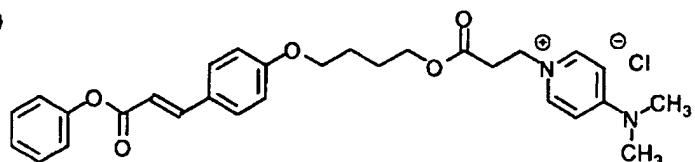
【0037】

[0037]

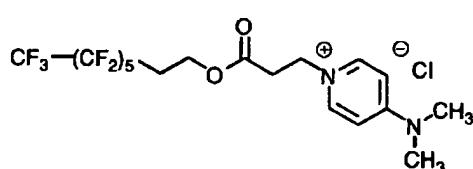
【化17】

[Chemical Formula 17]

(9)



(10)



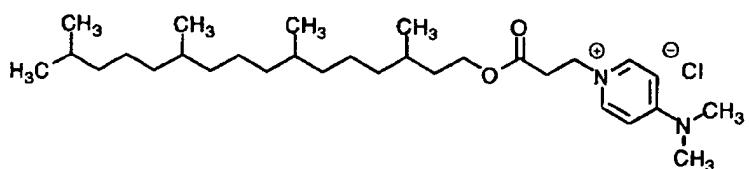
【0038】

[0038]

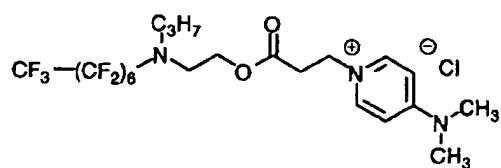
【化18】

[Chemical Formula 18]

(11)



(12)



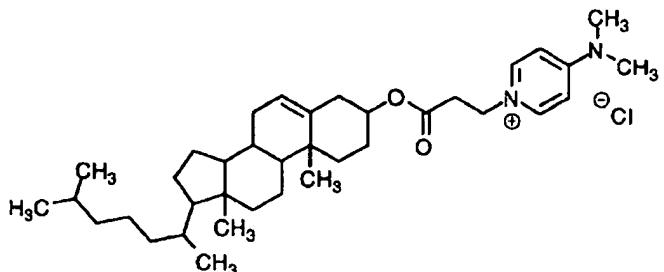
【0039】

[0039]

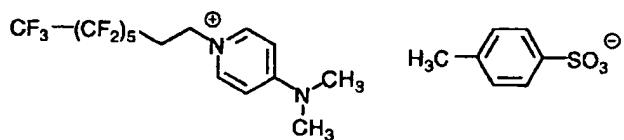
【化19】

[Chemical Formula 19]

(13)



(14)



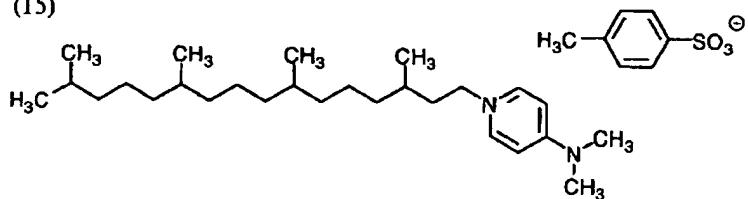
【0040】

[0040]

【化20】

[Chemical Formula 20]

(15)



【0041】式 (Ia) で表される化合物は、以下に述べる方法で合成できる。最初に、下記式 (V) で表される化合物を有機溶媒に溶解し、下記式 (VI) で示される化合物を塩基存在下に反応させて、下記式 (VII) で示される化合物を合成する。

【0042】(V) $Z - Ph - Y^1 H$

式中、Zは式 (Ia) と同じ定義を有し、Phはフェニレンであり、Y¹は酸素原子または硫黄原子である。

【0043】(VI) $X - L^1 - X$

式中、L¹は式 (Ia) と同じ定義を有し、Xは離脱して式 (Ia) のXとなる離脱基である。

【0044】(VII) $Z - Ph - Y^1 - L^1 - X$

式中、Z、Ph、Y¹、L¹およびXは、それぞれ前記と同じ定義を有する。

【0041】It can synthesize compound which is displayed with type (Ia), with the method which is expressed below. First, it melts compound which is displayed with below-mentioned Formula (V) in organic solvent, it synthesizes compound which reacting underbase existing, is shown compound which is shown with the below-mentioned Formula (VI) with below-mentioned Formula (VII).

[0042] (V) $Z - Ph - Y^1 H$

In Formula, Z formula (Ia) with has same definition, the Ph is phenylene, Y¹ is oxygen atom or sulfur atom

[0043] (VI) $X - L^1 - X$

In Formula, L¹ formula (Ia) with has same definition, the X separating, is dissociating group which becomes X of type (Ia).

[0044] (VII) $Z - Ph - Y^1 - L^1 - X$

In Formula, Z, Ph, Y¹, L¹ and X have same definition as respective description above.

【0045】上記有機溶媒の例には、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタンおよびアセトニトリルが含まれる。上記塩基の例には、炭酸カリウムおよびトリエチルアミンが含まれる。式(IV)の化合物は、1.5当量以上用いることが好ましい。反応温度は、通常-20°Cから用いる溶媒の沸点である。反応は、還流条件であることが好ましい。反応時間は通常10分～3日間であり、好ましくは1時間から1日間である。

【0046】次に、得られた式(VII)の化合物と下記式(VIII)で示される化合物とを有機溶媒中で反応させて、式(Ia)で示される化合物を製造することができる。

【0047】(VIII) $P_r - N R^1 R^2$

式中、 P_r は、ピリジニウム基であり、 R^1 および R^2 は、式(I)と同じ定義を有する。有機溶媒の例には、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、クロロホルムおよびアセトニトリルが含まれる。ジクロロメタンおよびクロロホルムが好ましい。反応温度は、通常-20°Cから用いる溶媒の沸点である。反応は、還流条件が好ましい。反応時間は通常10分～3日間であり、好ましくは1時間から1日間である。

【0048】上記式(VII)で示される化合物の代わりに、ベンゼン環上の置換基Zの適切な前駆体、あるいは保護体からなる化合物を用い、製造過程でZに変換してもよい。式(VI)で示される化合物の代わりに、下記式(IX)で示される化合物を用いて、下記式(X)で示される化合物を合成した後に、式(VII)で示される化合物に変換してもよい。

【0049】(IX) $X^{11} - L^{11}$

式中、 L^{11} は $L^1 - X$ の前駆体であり、 X^{11} は離脱基である。

【0050】(X) $Z - Ph - Y^1 - L^{11}$

式中、Z、Ph、Y¹およびL¹¹は、それぞれ前記と同じ定義を有する。

【0051】式(Ib)で表される化合物は、以下に述べる方法で合成できる。最初に、下記式(XI)で表される化合物と、下記式(XII)で示される化合物を塩基存在下の有機溶媒中で反応させて、下記式(XIII)で示される化合物を合成する。

[0045] tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethylacetamide, dichloromethane and acetonitrile are included in example of above-mentioned organic solvent. potassium carbonate and triethylamine are included in example of the above-mentioned base. As for compound of Formula (IV), 1.5 equivalent or more it is desirable to use. reaction temperature is boiling point of solvent which usually is used from -20 °C. As for reaction, it is desirable to be a reflux condition. reaction time is 10 min to 3-day period usually, is 1 day from preferably 1 hour.

[0046] Next, it can produce compound which reacting in organic solvent, is shown with compound of Formula (VII) which is acquired and compound which is shown with below-mentioned Formula (VIII) with type (Ia).

[0047] (VIII) $P_r - N R^1 R^2$

In Formula, P_r is pyridinium group, R^1 and R^2 has same definition as Formula (I). tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethylacetamide, dichloromethane, chloroform and acetonitrile are included in example of organic solvent. dichloromethane and chloroform are desirable. reaction temperature is boiling point of solvent which usually is used from -20 °C. As for reaction, reflux condition is desirable. reaction time is 10 min to 3-day period usually, is 1 day from preferably 1 hour.

[0048] It is possible in place of compound which is shown with above Formula (VII), to convert to Z with production process making use of compound which consists of appropriate precursor, or protective body of substituent Z on the benzene ring. After synthesizing compound which is shown with below-mentioned Formula (X) making use of compound which is shown with below-mentioned Formula (IX), it is possible in place of compound which is shown with the Formula (VI), to convert to compound which is shown with Formula (VII).

[0049] (IX) $X^{11} - L^{11}$

In Formula, L^{11} is precursor of $L^1 - X$, X^{11} is the disassociating group.

[0050] (X) $Z - Ph - Y^1 - L^{11}$

In Formula, Z, Ph, Y¹ and L¹¹ have the same definition as respective description above.

[0051] It can synthesize compound which is displayed with Formula (Ib), with the method which is expressed below. First, it synthesizes compound which reacting in organic solvent under base existing, is shown compound which is shown with compound and the below-mentioned Formula (XII) which are displayed with below-mentioned Formula (XI) with below-mentioned Formula (XIII).

式中、Yは式 (Ib) と同じ定義を有し、X¹²は離脱基である。

【0053】 (XII) H - L¹ - X¹³

式中、L¹は式 (Ib) と同じ定義を有し、X¹³は離脱基である。

【0054】 (XIII) Y - L¹ - X¹³

式中、Y、L¹ およびX¹³は、それぞれ前記と同じ定義を有する。

【0055】 有機溶媒の例には、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタンおよびアセトニトリルが含まれる。塩基の例には、炭酸カリウムおよびトリエチルアミンが含まれる。反応温度は、通常-20°Cから用いる溶媒の沸点である。反応は、還流条件が好ましい。反応時間は通常10分～3日間であり、好ましくは1時間から1日間である。

【0056】 式 (XII) で示される化合物の代わりに、下記式 (XIV) で示される化合物とを塩基存在下にて有機溶媒中で反応し、下記式 (XV) で示される化合物を合成し、式 (XIII) で示される化合物を製造こともできる。

【0057】 (XIV) H - L¹ - X¹⁴

式中、L¹は、前記と同じ定義を有し、X¹⁴はX¹³に変換可能な基である。

【0058】 (XV) Y - L¹ - X¹⁴

式中、Y、L¹ およびX¹⁴は、前記と同じ定義を有する。

【0059】 式 (XIII) で示される化合物と式 (VIII) で示される化合物とを有機溶媒中で反応させて、式 (Ib) で示される化合物を製造することができる。有機溶媒の例には、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、クロロホルムおよびアセトニトリルが含まれる。ジクロロメタンおよびクロロホルムが好ましい。反応温度は、通常-20°Cから用いる溶媒の沸点である。反応は、還流条件が好ましい。反応時間は通常10分～3日間であり、好ましくは1時間から1日間である。また、式 (XII) あるいは式 (XV) で示される化合物が容易に入手できる場合、これらの化合物を出発原料として、式 (Ib) で示される化合物を製造することもできる。

In Formula, Y has same definition as Formula (Ib), the X¹² is dissociating group.

[0053] (XII) H - L¹ - X¹³

In Formula, L¹ has same definition as Formula (Ib), the X¹³ is dissociating group.

[0054] (XIII) Y - L¹ - X¹³

In Formula, Y, L¹ and X¹³ have same definition as respective description above.

[0055] tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethylacetamide, dichloromethane and acetonitrile are included in example of organic solvent. potassium carbonate and triethylamine are included in example of base. reaction temperature is boiling point of solvent which usually is used from -20 °C. As for reaction, reflux condition is desirable. reaction time is 10 min to 3-day period usually, is 1 day from preferably 1 hour.

[0056] In place of compound which is shown with Formula (XII), compound which under base existing it reacts in organic solvent, is shown with compound which is shown with below-mentioned Formula (XIV) with below-mentioned Formula (XV) is synthesized, also production thing can do compound which is shown with Formula (XIII).

[0057] (XIV) H - L¹ - X¹⁴

In Formula, L¹ has same definition as description above, the X¹⁴ is convertible group in X¹³.

[0058] (XV) Y - L¹ - X¹⁴

In Formula, Y, L¹ and X¹⁴ have same definition as description above.

[0059] It can produce compound which reacting in organic solvent, is shown with the compound which is shown with Formula (XIII) and compound which is shown with Formula (VIII) with Formula (Ib). tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethylacetamide, dichloromethane, chloroform and acetonitrile are included in example of organic solvent. dichloromethane and chloroform are desirable. reaction temperature is boiling point of solvent which usually is used from -20 °C. As for reaction, reflux condition is desirable. reaction time is 10 min to 3-day period usually, is 1 day from preferably 1 hour. In addition, when it can procure compound which is shown with the Formula (XII) or Formula (XV) easily, it is possible also to produce compound which is shown with Formula (Ib) with these compound as starting material.

【0060】

【実施例】 [実施例 1]

(化合物 1 の合成) 1, 8-ジブロモオクタン (8.72g) と 2.73g の 4-フェニルフェノールを 75mL の アセトニトリルに溶解し、6.62g の 炭酸カリウムを 加えた。還流下にて 4 時間攪拌した後に、ろ過により不溶物を除き、ろ液にヘキサンを加えて結晶化して 2.62g の 4'-(8-ブロモオクチルオキシ)-4-ビフェニルを得た。次に、得られた 4'-(8-ブロモオクチルオキシ)-4-ビフェニル (1.81g) を 20mL の クロロホルムに溶解し、0.61g の 4-ジメチルアミノピリジンを加えて還流下にて 8 時間攪拌した。反応液を減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチル、続いてアセトンで洗浄した後、アセトニトリルで再結晶をして 1.20g の 化合物 1 を得た。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 1.4-1.7 (m, 8H), 1.8-2.00 (m, 4H), 3.26 (s, 6H), 3.99 (t, 2H), 4.32 (t, 2H), 6.9-7.0 (m, 4H), 7.2-7.4 (m, 1H), 7.4-7.5 (m, 2H), 7.5-7.6 (m, 4H), 8.39 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Br)⁺=403

【0061】 [実施例 2]

(化合物 2 の合成) 実施例 1 の 4-フェニルフェノールを 4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボニトリルに変え、後は実施例 1 と同様にして化合物 2 を合成した。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 1.4-1.7 (m, 8H), 1.8-2.00 (m, 4H), 3.20 (s, 6H), 3.93 (t, 2H), 4.28 (t, 2H), 6.9-7.0 (m, 4H), 7.4-7.5 (m, 2H), 7.5-7.7 (m, 4H), 8.35 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Br)⁺=428

【0062】 [実施例 3]

(化合物 3 の合成) 実施例 1 の 1, 8-ジブロモオクタンを 1, 10-ジクロロデカンに、4-フェニルフェノールを 4-(4-ブロモフェニル)フェノールに、4-ジメチルアミノピリジンを 4-ジエチルアミノピリジンに変え、後は実施例 1 と同様にして化合物 3 を合成した。

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=537

【0063】 [実施例 4]

(化合物 4 の合成) 実施例 1 の 1, 8-ジブロモオクタンを 1, 3-ジヨードプロパンに、4-フェニルフェノール

[0060]

[Working Example(s)] [Working Example 1]

(Synthesis of compound 1) 4-phenyl phenol of 1,8-di bromo octane (8.72g) and 2.73g was melted in acetonitrile of the 75 mL, potassium carbonate of 6.62g was added. Under reflux 4 hours after agitating, due to filtrationexcluding insoluble matter, crystallization doing in filtrate including hexane, it acquired 4'-(8-bromo octyloxy)-4 - biphenyl of 2.62g. Next, it melted 4'-(8-bromo octyloxy)-4 - biphenyl (1.81g) which is acquired in chloroform of the 20 mL, 8-hour it agitated under reflux including 4-di methylamino pyridine of 0.61g, reaction mixture was concentrated under vacuum, residue ethyl acetate, continuously after washing with acetone, recrystallization was done with the acetonitrile and compound 1 of 1.20g was acquired.

¹H-nmr (300 MHz, CDCl₃) 1.4-1.7 (m, 8H), 1.8-2.00 (m, 4H), 3.26 (s, 6H), 3.99 (t, 2H), 4.32 (t, 2H), 6.9-7.0 (m, 4H), 7.2-7.4 (m, 1H), 7.4-7.5 (m, 2H), 7.5-7.6 (m, 4H), 8.39 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Br)⁺=403

[0061] [Working Example 2]

(Synthesis of compound 2) 4-phenyl phenol of Working Example 1 was changed into 4'-hydroxy-4 - biphenyl carbonitrile, compound 2 was synthesized then to similar to Working Example 1.

¹H-nmr (300 MHz, CDCl₃) 1.4-1.7 (m, 8H), 1.8-2.00 (m, 4H), 3.20 (s, 6H), 3.93 (t, 2H), 4.28 (t, 2H), 6.9-7.0 (m, 4H), 7.4-7.5 (m, 2H), 7.5-7.7 (m, 4H), 8.35 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Br)⁺=428

[0062] [Working Example 3]

(Synthesis of compound 3) 1,8-di bromo octane of Working Example 1 in 1,10-di chloro decane, 4 - phenyl phenol in 4-(4-bromophenyl) phenol, 4-di methylamino pyridine was changed into 4-di ethylamino pyridine, compound 3 was synthesized then to similar to Working Example 1.

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=537

[0063] [Working Example 4]

(Synthesis of compound 4) 1,8-di bromo octane of Working Example 1 in 1, 3- di iodo propane, 4 - phenyl phenol in 4-(4-

を4-(4-メトキシフェニル)フェノールに、4-ジメチルアミノピリジンを4-ピロリジノピリジンに変え、後は実施例1と同様にして化合物4を合成した。

FAB-MS (m/e) (M-I)⁺=389

[0064] [実施例5]

(化合物5の合成) 特開平8-27284号公報、あるいは「光を制御する次世代高分子・超分子」、高分子学会編(2000年)記載の方法に準じて、4-ヒドロキシ安息香酸メチルから4-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)-安息香酸メチルを合成した。得られた4-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)-安息香酸メチル(2.52g)、を1.29gのN,N-ジイソプロピルエチルアミンを15mLのTHFに溶解し、1.27gのクロロプロピオン酸クロリドのTHF溶液(5mL)を滴下して、室温で5時間攪拌した。反応液を減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルに溶解し、有機層を1N-塩酸で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧下で留去し、残留物に15mLのクロロホルムを加え溶解し、1.22gの4-ジメチルアミノピリジンを加えて還流下にて5時間攪拌した。反応液を1N-塩酸で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルで洗浄して0.64gの化合物5を得た。

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=429

[0065] [実施例6]

(化合物6の合成) 4-ヒドロキシ安息香酸フェニルを用いて、あとは実施例5と同様にして化合物6を得た。

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=477

[0066] [実施例7]

(化合物7合成) 4-ヒドロキシ安息香酸メチルをDMFに溶解し、炭酸カリウムを加えて攪拌した。100度に加熱し、クロロブチルアセテートを滴下して、室温で5時間攪拌した。反応液を水にあけ、得られた結晶をメタノールに50度に加熱して溶解し、1N-水酸化ナトリウム水溶液を加えた。1時間攪拌した後、反応液を水にあけ、濃塩酸を加えて液を酸性にした。得られた結晶を集め、4-(4-ヒドロキシブチルオキシ)-安息香酸を得た。得られた4-(4-ヒドロキシブチルオキシ)-安息香酸(2.10g)、を1.29gのN,N-ジイソプロピルエチルアミンを15mLのTHFに溶解し、1.27gのクロロプロピオン酸クロリドのTHF溶液(5mL)を滴下して、室温で5時間攪拌した。反応液を減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルに溶解し、

methoxyphenyl) phenol, 4-di methylamino pyridine was changed into 4 - pyrrolidinopyridine, compound 4 was synthesized then to similar to Working Example 1.

FAB-MS (m/e) (M-I)⁺=389

[0064] [Working Example 5]

(Synthesis of compound 5) 4 - (6 - hydroxy hexyloxy) - methyl benzoate was synthesized from 4 - hydroxybenzoic acid methyl Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 27284 disclosure, or "Light is controlled next generation polymer * supermolecule ", according to method which is stated in The Society of Polymer Science, Japan compilation (2000) . 4 - (6 - hydroxy hexyloxy) - methyl benzoate (2.52g) which is acquired, it melted N, N - diisopropyl ethylamine of the 1.29g in THF of 15 mL, dripped THF solution (5 mL) of chloro propionyl chloride of the 1.27g, 5 hours agitated with room temperature. reaction mixture was concentrated under vacuum, residue was melted in the ethyl acetate, organic layer was washed with 1N - hydrochloric acid. After drying organic layer with sodium sulfate, it removed ethyl acetate under the vacuum, it melted in residue including chloroform of 15 mL, the 5 hours it agitated under reflux including 4-di methylamino pyridine of 1.22g. You washed reaction mixture with 1N - hydrochloric acid, after drying with sodium sulfate, you concentrated under vacuum, residue was washed with ethyl acetate and the compound 5 of 0.64g was acquired.

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=429

[0065] [Working Example 6]

(Synthesis of compound 6) Compound 6 was acquired making use of 4 - hydroxybenzoic acid phenyl, then to similar to the Working Example 5.

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=477

[0066] [Working Example 7]

(Compound 7 synthesis) It melted 4 - hydroxybenzoic acid methyl in DMF, it agitated including potassium carbonate. It heated to 100 degrees, dripped chloro butyl acetate, 5 hours agitated with the room temperature. You opened reaction mixture to water, crystal which is acquired you heated to 50 degrees in methanol and melted, added the 1 N - sodium hydroxide water solution. 1 hour after agitating, reaction mixture was opened to water, the liquid was designated as acidity including concentrated hydrochloric acid. crystal which is acquired was gathered, 4 - (4 - hydroxybutyl oxy) - benzoic acid was acquired. 4 - (4 - hydroxybutyl oxy) - benzoic acid (2.10g) which is acquired, it melted N, N - diisopropyl ethylamine of the 1.29g in THF of 15 mL, dripped THF solution (5 mL) of

有機層を1N-塩酸で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧下で留去し、残留物に15mLのクロロホルムを加え溶解し、1.22gの4-ジメチルアミノピリジンを加えて還流下にて5時間攪拌した。反応液を1N-塩酸で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルで洗浄して0.44gの化合物7を得た。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 1.71 (br, 4H), 2.98 (t, 2H), 3.16 (s, 6H), 4.01 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 4.39 (t, 2H), 6.37 (d, 1H), 6.93, (d, 2H), 7.02 (d, 2H), 7.53 (d, 1H), 7.62 (d, 2H), 8.29 (d, 2H)

FAB-MS (m/e)

(M-Cl)⁺=413

【0067】[実施例8]

(化合物8の合成) メタンスルホニルクロリド(0.58g)を1mLのTHFに溶解し、氷冷下にて実施例7の方法で得られた4-(4-(3-クロロプロパノイルオキシ)ブチルオキシ)-安息香酸(1.63g)とN,N-ジイソプロピルエチルアミン(0.65g)のTHF溶液(3mL)を滴下した。2時間攪拌した後、50mLのメタノールを加え、さらに4時間攪拌した。反応液を減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルに溶解し、有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧下で留去し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)で精製し、1.28gの4-(4-(3-クロロプロパノイルオキシ)ブチルオキシ)-安息香酸メチルを得た。得られた4-(4-(3-クロロプロパノイルオキシ)ブチルオキシ)-安息香酸メチル(1.23g)に10mLのクロロホルムを加え溶解し、0.44gの4-ジメチルアミノピリジンを加えて還流下にて6時間攪拌した。反応液を1N-塩酸で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後に減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルで洗浄して0.98gの化合物8を得た。

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=427

【0068】[実施例9]

(化合物9の合成) 実施例8において、メタノールをフェノールに変え、あとは実施例8と同様にして化合物9を得た。

chloro propionyl chloride of the 1.27g, 5 hours agitated with room temperature. reaction mixture was concentrated under vacuum, residue was melted in the ethyl acetate, organic layer was washed with 1N - hydrochloric acid. After drying organic layer with sodium sulfate, it removed ethyl acetate under the vacuum, it melted in residue including chloroform of 15 mL, the 5 hours it agitated under reflux including 4-di methylamino pyridine of 1.22g. You washed reaction mixture with 1N - hydrochloric acid, after drying with sodium sulfate, you concentrated under vacuum, residue was washed with ethyl acetate and the compound 7 of 0.44g was acquired.

¹H-nmr (300 MHz, CDCl₃) 1.71 (br, 4H), 2.98 (t, 2H), 3.16 (s, 6H), 4.01 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 4.39 (t, 2H), 6.37 (d, 1H), 6.93, (d, 2H), 7.02 (d, 2H), 7.53 (d, 1H), 7.62 (d, 2H), 8.29 (d, 2H)

FAB-MS (m/e)

(M-Cl)⁺=413

[0067] [Working Example 8]

(Synthesis of compound 8) Methane sulfonyl chloride (0.58g) was melted in THF of 1 mL, THF solution (3 mL) of 4-(4-(3-chloro propanoyl oxy) butyl oxy) - benzoic acid (1.63g) and N,N-diisopropyl ethylamine (0.65g) which with under ice cooling are acquired with method of the Working Example 7 was dripped. Furthermore 4 hours it agitated 2 hours after agitating, including the methanol of 50 mL. reaction mixture was concentrated under vacuum, residue was melted in the ethyl acetate, organic layer was washed with water. After drying organic layer with magnesium sulfate, ethyl acetate was removed under the vacuum, residue was refined with silica gel chromatography (eluting liquid : hexane / ethyl acetate = 2/1), 4-(4-(3-chloro propanoyl oxy) butyl oxy) - methyl benzoate of 1.28g was acquired. it melted in 4-(4-(3-chloro propanoyl oxy) butyl oxy) - methyl benzoate (1.23g) which is acquired including chloroform of 10 mL, 6 hours it agitated under reflux including the 4-di methylamino pyridine of 0.44g. You washed reaction mixture with 1N - hydrochloric acid, after drying with magnesium sulfate, you concentrated under vacuum, residue was washed with ethyl acetate and the compound 8 of 0.98g was acquired.

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=427

[0068] [Working Example 9]

(Synthesis of compound 9) In Working Example 8, methanol was changed into phenol, compound 9 was acquired then to similar to Working Example 8.

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=489

【0069】 [実施例 10]

(化合物 10 の合成) 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクタノール (7.28 g)、2.58 g の N,N-ジイソプロピルエチルアミンを 30mL の THF に溶解し、2.54 g のクロロプロピオニ酸クロリドの THF 溶液 (10mL) を滴下して、室温で 5 時間攪拌した。反応液を減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルに溶解し、有機層を 1N-塩酸で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧下で留去し、残留物に 30mL のクロロホルムを加え溶解し、2.44 g の 4-ジメチルアミノピリジンを加えて還流下にて 5 時間攪拌した。反応液を 1N-塩酸で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルで洗浄して 0.50 g の化合物 10 を得た。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 2.45 (m 2H), 3.22 (t, 2H), 3.25 (s, 6H), 4.37 (t, 2H), 4.75 (t, 2H), 6.87 (d, 2H), 8.78 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=541

【0070】 [実施例 11]

(化合物 11 の合成) 実施例 10 の 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクタノールを 3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカノールに変え、後は実施例 10 と同様にして化合物 11 を合成した。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 0.8-0.95 (m 15H), 1.0-1.75 (m, 24H), 3.11 (t, 2H), 3.26 (s, 6H), 4.06 (t, 2H), 4.71 (t, 2H), 6.91 (d, 2H), 8.75 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=475

【0071】 [実施例 12]

(化合物 12 の合成) 実施例 10 の 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクタノールを メガファック F104 (大日本インキ (株) 製) に変え、後は実施例 10 と同様にして化合物 12 を合成した。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 0.94 (t, 3H), 1.75 (m, 2H), 3.19 (t, 2H), 3.24 (s, 6H), 3.42 (t, 2H), 4.26 (t, 2H), 4.73 (t, 2H), 6.88 (d, 2H), 8.65 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=648

【0072】 [実施例 13]

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=489

[0069] [Working Example 10]

(Synthesis of compound 10) It melted N, N- diisopropyl ethyla mine of 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- trideca fluoro-1- octanol (7. 28g) and 2.58g in THF of the30 mL, dripped THF solution (10 mL) of chloro propionyl chloride of 2.54g, 5 hours agitatedwith room temperature. reaction mixture was concentrated under vacuum, residue was melted inthe ethyl acetate, organic layer was washed with 1N - hydrochloric acid. After drying organic layer with sodium sulfate, it removed ethyl acetate under thevacuum, it melted in residue including chloroform of 30 mL, the5 hours it agitated under reflux including 4-di methylamino pyridine of 2.44g. You washed reaction mixture with 1N - hydrochloric acid, after drying with sodium sulfate, youconcentrated under vacuum, residue was washed with ethyl acetate andthe compound 10 of 0.50g was acquired.

¹H-nmr (300 MHz , CDCl₃) 2.45 (m2H), 3.22 (t, 2H), 3.25 (s, 6H), 4.37(t,2H),4.75 (t, 2H), 6.87 (d, 2H), 8.78 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=541

[0070] [Working Example 11]

(Synthesis of compound 11) 13,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- trideca fluoro-1- octanol of Working Example 10 was changed into 3,7, 11,15- tetramethyl hexadecanol, compound 11 wassynthesized then to similar to Working Example 10.

¹H-nmr (300 MHz , CDCl₃) 0.8-0.95 (m 15H), 1.0-1.75 (m, 24H), 3.11 (t, 2H), 3.26 (s, 6H), 4.06 (t, 2H), 4.71 (t, 2H), 6.91 (d, 2H), 8.75 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=475

[0071] [Working Example 12]

(Synthesis of compound 12) 13,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- trideca fluoro-1- octanol of Working Example 10 was changed into Megafac F104 (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), compound 12 wassynthesized then to similar to Working Example 10.

¹H-nmr (300 MHz , CDCl₃) 0.94 (t, 3H), 1.75 (m, 2H), 3.19 (t, 2H), 3.24(s, 6H), 3.42 (t, 2H), 4.26 (t, 2H), 4.73 (t, 2H), 6.88 (d, 2H), 8.65 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=648

[0072] [Working Example 13]

(化合物 13 の合成) 実施例 10 13,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクタノールをコレステロールに変え、後は実施例 10 と同様にして化合物 13 を合成した。

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=563

【0073】 [実施例 14]

(化合物 14 の合成) 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクタノール (5.96 g) を30mLのピリジンに溶解し、3.80 g の塩化トシリを加えて、室温で1日間攪拌した。反応液を1N-塩酸にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧下で留去し、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクチル-p-トルエンスルホネートを定量的に得た。得られた3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクチル-p-トルエンスルホネート (0.51 g) を10mLのクロロホルムに溶解し、0.12 g の4-ジメチルアミノピリジンを加えて還流下にて5時間攪拌した。反応液を減圧下にて濃縮し、残留物を酢酸エチルで洗浄して0.11 g の化合物 14 を得た。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 2.33 (s, 3H), 3.75 (m, 2H), 3.22 (s, 6H), 4.77 (t, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 8.45 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Tos)⁺=428

【0074】 [実施例 15]

(化合物 15 の合成) 実施例 14 の3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクタノールを3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカノールに変え、後は実施例 14 と同様にして化合物 15 を合成した。

FAB-MS (m/e) (M-Tos)⁺=403

【0075】 [実施例 16]

(液晶傾斜角制御能の評価) 厚さ 100 μm、サイズ 270 mm x 100 mm のトリアセチルセルロースフィルム (フジタック、富士写真フィルム (株) 製) を支持体として用いた。支持体上にアルキル変性ポリビニルアルコール (MP-203、クラレ (株) 製) を0.5 μmの厚さに塗布し、乾燥、ラビング処理を行った。次に、メチルエチルケトン (400重量部) に、下記のディスコティック液晶化合物 (DLC) 100重量部、下記のフッ素系モノマー M-1 と M-2 の混合物 1 重量部、下記の多官能モノマー (M-3) 10 重量部とピリジニウム誘導体からなる四級塩を溶解した液をバーコーターを用いて塗布した後、室温で乾燥した。塗布層を125度に加熱して液晶

(Synthesis of compound 13) Working Example 10 13,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- trideca fluoro-1- octanol was changed into cholesterol, compound 13 was synthesized thento similar to Working Example 10.

FAB-MS (m/e) (M-Cl)⁺=563

[0073] [Working Example 14]

(Synthesis of compound 14) It melted 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- trideca fluoro-1- octanol (5.96g) in pyridine of 30 ml, 1 day it agitatedwith room temperature including tosyl chloride of 3. 80g. You opened reaction mixture to 1N - hydrochloric acid, extracted with ethyl acetate. After drying organic layer with sodium sulfate, ethyl acetate was removed under thevacuum, 3, 3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- trideca fluoro-1- octyl- p- toluene sulfonate was acquired in quantitative. it melted 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- trideca fluoro-1- octyl- p- toluene sulfonate (0. 51g) which is acquired in chloroform of the10 ml, 5 hours it agitated under reflux including 4-di methylamino pyridine ofthe 0.1 2g. reaction mixture was concentrated under vacuum, residue was washed withthe ethyl acetate and compound 14 of 0. 1 1g was acquired.

¹H-nmr (300 MHz, CDCl₃) 2.33 (s, 3H), 3.75 (m, 2H), 22 (s, 6H), 4.77(t, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 8.45 (d, 2H)

FAB-MS (m/e) (M-Tos)⁺=428

[0074] [Working Example 15]

(Synthesis of compound 15) 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- trideca fl uoro-1- octanol of Working Example 14 was changed into 3,7, 11,15-tetramethyl hexadecanol, compound 15 was synthesized then to similar to Working Example 14.

FAB-MS (m/e) (M-Tos)⁺=403

[0075] [Working Example 16]

(Appraisal of liquid crystal tilt angle controlling ability) It used triacetylcellulose film (Fujitac and Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) make) of thickness 100 m and size 270 mmx100 mm as support. It applied alkyl modification poly vinyl alcohol (MPa-203 and Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make) to thickness of 0.5 m on support, driedand rubbing treatment . Next, in methylethyl ketone (400 parts by weight), below-mentioned discotic liquid crystal compound (DLC)100 parts by weight , below-mentionedfluorine type monomer M- 1 and blend 1 part by weight of M - 2, after applying liquid which meltsthe below-mentioned polyfunctional monomer (M - 3)10 parts by weight and quaternary salt which

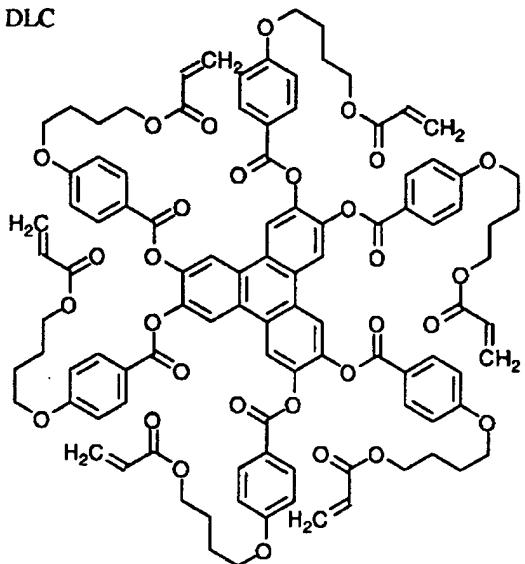
化合物を配向させ、基板を急速に室温まで冷却してその配向状態を固定した。そして、得られた薄膜のレターデーションが最小となる方向の角度を測定することにより、その液晶分子の平均傾斜角を算出した。

consists of pyridinium derivative making use of bar coater, it dried with room temperature. Heating paint layer to degree of 125, orientation doing liquid crystal compound, cooling substrate quickly to room temperature, it locked oriented stated. average tilt angle of liquid crystal molecule was calculated and, by measuring the angle of direction where retardation of thin film which is acquired becomes minimum

【0076】

【化21】

DLC



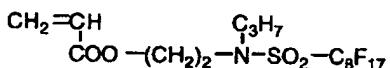
[0076]

[Chemical Formula 21]

【0077】

【化22】

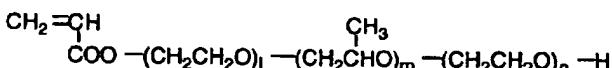
M-1



[0077]

[Chemical Formula 22]

M-2



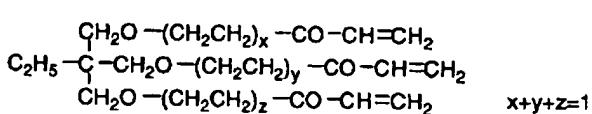
【0078】

[0078]

【化23】

[Chemical Formula 23]

M-3



使用傾斜制御剤 添加量 (対液晶モル比) 平均傾斜角

Use inclined regulator addition quantity (Anti- liquid crystal m
ole ratio) average tilt angle

未使用	—	33度	Unused	—	33 degrees
化合物1	0.3	36度	Compound 1	0.3	36 degrees
化合物2	0.3	36度	Compound 2	0.3	36 degrees
化合物3	0.3	37度	Compound 3	0.3	37
化合物4	0.3	37度	Compound 4	0.3	37
化合物5	0.3	35度	Compound 5	0.3	35 degrees
化合物6	0.3	37度	Compound 6	0.3	37
化合物7	0.3	35度	Compound 7	0.3	35 degrees
化合物8	0.3	37度	Compound 8	0.3	37
化合物9	0.3	36度	Compound 9	0.3	36 degrees
化合物10	0.3	37度	Compound 10	0.3	37
化合物11	0.3	36度	Compound 11	0.3	36 degrees
化合物12	0.3	37度	Compound 12	0.3	37
化合物13	0.3	36度	Compound 13	0.3	36 degrees
化合物14	0.3	36度	Compound 14	0.3	36 degrees
化合物15	0.3	35度	Compound 15	0.3	35 degrees